

09/006,006 #4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-80303

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

| | | | | |
|---------------------------|---------|---------|----------------------------------|---------|
| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| B 0 1 J 23/24 | Z A B A | 8017-4G | | |
| A 6 2 D 3/00 | Z A B | 9234-2E | | |
| B 0 1 D 53/86 | Z A B | | | |
| | | 8017-4G | B 0 1 D 53/ 36 | Z A B G |
| | | | B 0 1 J 23/ 74 | 3 1 1 A |
| | | | 審査請求 有 請求項の数2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く | |

(21) 出願番号 特願平5-225532

(22) 出願日 平成5年(1993)9月10日

特許法第30条第1項適用申請有り 1993年3月10日 社団法人化学工学会発行の「化学工学会第58年会研究発表講演要旨集」に発表

(71) 出願人 391012501

九州大学長

福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号

(72) 発明者 若林 勝彦

福岡県福岡市東区香椎台2-3-9

(72) 発明者 長田 秀夫

福岡県福岡市東区箱崎1-11-11カリパービル407号

(72) 発明者 岸田 昌浩

福岡県福岡市東区筥松2-19-12ブラムハーパー403号

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 弗素化合物ガスの分解処理用触媒

(57) 【要約】

【目的】 燃焼分解法によるフロンの処理をより低温度で行なうことを可能とする弗素化合物ガスの分解処理用触媒を提供すること。

【構成】 アルミナ、ジルコニア、アルミナを含む複合酸化物、及びジルコニアを含む複合酸化物からなる群から選択された酸化物に、タングステン、バナジウム、セリウム、モリブデン、亜鉛、コバルト、及びクロムからなる群から選択された金属の酸化物を担持してなることを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ、ジルコニア、アルミナを含む複合酸化物、及びジルコニアを含む複合酸化物からなる群から選択された酸化物に、タングステン、バナジウム、セリウム、モリブデン、亜鉛、コバルト、及びクロムからなる群から選択された金属の酸化物を担持してなる弗素化合物ガスの分解処理用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載の触媒を用いて、炭化水素からなる燃焼助剤の存在下で、弗素化合物ガスを燃焼分解することを特徴とする弗素化合物ガスの分解処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、弗素化合物ガスの分解処理用触媒に係り、特に、フロンガスを効率よく分解することの可能な触媒、及びこの触媒を用いた弗素化合物ガスの分解処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】クロロフルオロカーボン（フロン）ガスは、エアゾール製品の噴射剤、クーラー等の冷媒として、多量に使用されている。しかし、近年、このようなフロンガスによるオゾン層の破壊が大きな問題となっている。1995年には、国際会議において、フロン類の中でも特にオゾン層破壊性の高い特定のフロンを全廃することが決議されている。そこで、フロンに代わる物質の開発が研究されるとともに、現在もなお使用されており、全廃後も残留する多量のフロンの処理技術が重要な研究課題となっている。

【0003】これまで様々なフロンの処理技術が提案されているが、その中ではPCBの処理で実績のある燃焼分解法が最も有望であるとされている。しかし、フロンを燃焼分解法により処理すると、処理温度が1000℃以上と高温になること、PCBの処理において生成する塩化水素よりもはるかに腐食性の強い弗化水素が生成すること等の問題がある。そのため、フロンの燃焼分解法において、処理温度を低下させることが望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、燃焼分解法によるフロンの処理をより低温度でかつ高分解率で行なうことを可能とする弗素化合物ガスの分解処理用触媒を提供することにある。

【0005】本発明の他の目的は、燃焼分解法によるフロンの処理をより低温度でかつ高分解率で行なうことを可能とする弗素化合物ガスの分解処理方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、アルミナ、ジルコニア、アルミナを含む複合酸化物、及びジルコニアを含む複合酸化物からなる群から選択された酸化物に、タングステン、バナジウム、セリウム、モリブデン、亜鉛、コバルト、及びクロムからなる群から選択された金属の酸化物を担持してなる弗素化合物ガスの分解処理用触媒を提供する。

2

ム、セリウム、モリブデン、亜鉛、コバルト、及びクロムからなる群から選択された金属の酸化物を担持してなる弗素化合物ガスの分解処理用触媒を提供する。

【0007】また、本発明は、上記触媒を用いて、炭化水素からなる燃焼助剤の存在下で、弗素化合物ガスを燃焼分解することを特徴とする弗素化合物ガスの分解処理方法を提供する。

【0008】本発明において、触媒担体としては、アルミナ特に、ジルコニア、アルミナを含む複合酸化物、ジルコニアを含む複合酸化物が使用される。複合酸化物としては、アルミナ-ジルコニア複合酸化物、アルミナ又はジルコニアとチタニア、酸化硼素等との複合酸化物が挙げられる。これらの中ではアルミナ-ジルコニア複合酸化物が特に好ましい。アルミナ-ジルコニア複合酸化物中のジルコニアの含有量は、通常0.2～0.8である。

【0009】担持される物質は、タングステン、バナジウム、セリウム、モリブデン、亜鉛、コバルト、又はクロムの酸化物であるが、タングステン及びバナジウムの酸化物が特に好ましい。これら酸化物の2種以上が担持されることも可能である。

【0010】本発明の弗素化合物ガスの分解処理方法では、炭化水素からなる燃焼助剤が使用される。炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、n-ブタンが使用可能であるが、特にエタン、プロパン、n-ブタンが好ましい。

【0011】

【作用】一般に、弗素化合物、特にフロン類の分解法として、以下の方法がある。

【0012】(1) 接触燃焼分解法

フロン+炭化水素+酸素→二酸化炭素+塩化水素+弗化水素

(2) 接触酸化分解法

フロン+酸素→二酸化炭素+塩素+弗素

(3) 接触加水分解法

フロン+水→二酸化炭素+塩化水素+弗化水素

本発明者らは、これらの分解法の平衡定数を計算したところ、フロン-115 (C_2ClF_5)を用いた場合、接触燃焼分解法が平衡的に最も有利であり、接触加水分解法がこれに次ぎ、炭化水素が存在しない接触酸化分解法では反応が極めて進行しにくいことがわかった。

【0013】また、本発明者らは、このような接触燃焼分解法において、所定の固体触媒を用い、炭化水素存在下でフロンの燃焼分解を行うことにより、低温でフロンを分解処理し得ることを見出した。

【0014】そこで、本発明者らは、このような接触燃焼分解法に使用する触媒について研究を重ねた結果、アルミナ等の担体に、タングステン等の金属の酸化物を担持してなる触媒が、最も効果的にフロン類を分解し得ることを見出した。

10

20

30

40

50

【0015】即ち、担体としてシリカを用いた場合は、フロン類の高い分解率が得られない。その理由は、シリカが固体酸を持たないためと考えられる。フロンの分解反応の第1の段階は、酸点による塩素の引き抜きだからである。また、担持される金属が貴金属の場合にも、フロン類の高い分解率が得られない。

【0016】従って、本発明の触媒において、担体は γ -アルミナ又はアルミナ-ジルコニア複合酸化物が好ましく、担持される物質は、タングステン、バナジウム、セリウム、モリブデン、亜鉛、コバルト、又はクロムの酸化物である。

【0017】本発明の触媒は、高いフロン類の分解率を示すとともに、長時間にわたって活性が劣化することがない。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を示し、本発明をより詳細に説明する。

【0019】本発明者らは、以上説明した本発明の弗素化合物ガス分解処理用触媒が、炭化水素からなる燃焼助剤の存在下で、フロン類を最も効率よく分解処理することを示す実験を行なった。その実験手順及び結果を以下に示す。

【0020】1. 実験方法

フロンガスの接触燃焼分解反応は、固定床常圧流通式反応装置を用いて行なった。触媒充填量は2.0g、供給されるフロンガスの流量は1.0ml/分、炭化水素の流量は0.5~7.0ml/分、空気の流量は150ml/分とした。反応ガス及び生成ガスの分析はガスクロマトグラフを用いて定量した。また、フロンの分解率は、特に断らない限り反応4時間目の値を用いた。

【0021】2. 実験結果

(1) フロンの分解特性

まず、実験で使用されるフロンの種類を選択するための実験を行なった。

【0022】フロンとしてフロン-113 ($C_2Cl_3F_3$)、フロン-114 ($C_2Cl_2F_4$)、及びフロ*

*ン-115 (C_2ClF_5)を用い、これらについてn-ブタンの存在下で、 γ -アルミナ触媒による燃焼分解を行なった。その結果を図1に示す。

【0023】図1のグラフから明らかなように、フロン-113、フロン-114、フロン-115の順で完全転化温度が高温側にシフトした。この結果から、フロン分子中の塩素に対する弗素の割合が多くなるに従って、難分解性となることがわかった。そこで、本発明の触媒の効果をより明確に表わすため、以下の実験においては、最も難分解性であったフロン-115を用いて検討を行った。

【0024】(2) γ -アルミナに各種金属酸化物及び貴金属を担持させた触媒のフロン-115に対する分解活性

n-ブタン(1.2ml/min)の存在下における各種金属酸化物(0.001mol/g)及び貴金属(0.5wt%)を担持した γ -アルミナ触媒のフロン-115に対する分解活性を比較した。その結果を図2に示す。図2から、貴金属を担持した触媒は、フロン-115に対する分解活性効果が認められないことがわかる。金属酸化物の中では、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO 、 CoO_3 がフロン-115に対する分解活性効果が認められ、 WO_3 、 V_2O_5 は特に優れた効果が認められた。

【0025】(3) $Al_2O_3-ZrO_2$ に各種金属酸化物を担持させた触媒のフロン-115に対する分解活性

γ -アルミナに担持させてフロン-115分解活性に効果があった WO_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 ZnO を $Al_2O_3-ZrO_2$ (ZrO_2 含有率0.2)と、 ZrO_2 に 2.5×10^{-4} mol/g担持させた触媒を用い、n-ブタン(1.2ml/min)の存在下で、フロン-115の分解率を求めた。その結果を下記表1に示す。

【0026】

表1 金属酸化物を $Al_2O_3-ZrO_2$ に担持させた触媒の効果

| 金属酸化物 | フロン-115分解率(%) | | |
|-----------|---------------|-----------------|---------|
| | Al_2O_3 | $Al_2O_3-ZrO_2$ | ZrO_2 |
| 無 | 45 | 63 | 14 |
| WO_3 | 60 | 80 | 54 |
| V_2O_5 | 60 | 64 | 19 |
| ZnO | 52 | 64 | 13 |
| Cr_2O_3 | 49 | 63 | 13 |
| MoO_3 | 49 | 58 | 21 |

上記表から、 Al_2O_3 、 $Al_2O_3-ZrO_2$ については、いずれの金属酸化物を担持させても良好な活性を示すが、 ZrO_2 については、 WO_3 を担持させた場合が良好な活性を示すことがわかる。最も良好な活性を示したのは、 $Al_2O_3-ZrO_2$ に WO_3 を担持させた※50

※場合である。これらの結果は、 WO_3 と ZrO_2 との協奏効果を起因するものと考えられる。

【0027】(4) $WO_3/Al_2O_3-ZrO_2$ 組成比

$Al_2O_3-ZrO_2$ に対する WO_3 の担持量を一定と

5

し、 ZrO_2 の含有率を変えた場合の $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ 系触媒のフロン-115分解率を求めた。その結果を図3に示す。図3から明らかなように、 $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ 系触媒は、 ZrO_2 の含有率が0.2~0.8の広い範囲で高い分解活性を示している。

【0028】次に、 $Al_2O_3 - ZrO_2$ (ZrO_2 含有率: 0.5) と $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ について、フロン-115分解率の経時変化を調べた。その結果を図4に示す。図4から、 $Al_2O_3 - ZrO_2$ に WO_3 を担持させたことにより、 $Al_2O_3 - ZrO_2$ の*

表2 各種触媒の弗素化処理によるフロン-115分解率の変化
フロン-115分解率(%)

| | HF処理 (4時間) | HF未処理 (4時間) |
|--------------------------|---------------|----------------|
| $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ | 72 | 82 |
| γ -アルミナ | 33 | 45 |
| フェリエライト | 14 | 35 |
| シリカ-アルミナ | 14 | 33 |

上記表2から、弗素化処理によりすべての触媒の活性が低下していることがわかる。特に、フェリエライト、シリカ-アルミナは、全く触媒活性が喪失している。しかし、 $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ は、弗素化処理後も活性の低下は比較的少なく、72%と高い活性を示した。

【0031】(6) $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ の寿命

$WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ (ZrO_2 含有率: 0.5) を6.0g反応装置内に充填して、600℃の反応温度で寿命試験を行った。その結果を図5に示す。図5から、600℃の反応温度に到達してから10時間経過しても、フロン-115の分解率は98%を示し、超時間使用しても活性の低下が小さいことがわかる。

【0032】(7) $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ の製造法

本発明者らは、 $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ の製造法につき検討を重ねた結果、次の方法により、活性の高い $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ が得られることを見出した。

【0033】即ち、ペーマイトを懸濁させたジルコニウム水溶液中にポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル (NP-2) を添加した後、アンモニア水を加 ※

6

* 活性の劣化が抑制されることがわかる。また、EPMAとESCAの結果から、 $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ 触媒では、活性相と考えられる $WO_3 - ZrO_2$ が弗素化されにくいことがわかった。

【0029】(5) 弗素化処理した触媒の活性

弗素化による触媒の活性劣化を確認するため、使用前の種々の触媒を弗化水素に含浸させ、焼成し、n-ブタン (1.2ml/min) の存在下での4時間後のフロン-115の分解率を、弗素化処理した触媒と未処理の触媒について求めた。その結果を下記表2に示す。

【0030】

20 ※ え、ゲル化させた。得られた物質を650℃で焼成した。この焼成体に酸化タングステンを担持させ、触媒を得た。この触媒2.0gを用い、フロン-115の燃焼分解を行ったところ、初期活性は97%であり、4時間後も91%と高い活性を示した。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると、高いフロン類の分解率を示すとともに、長時間にわたって活性が劣化しない、優れた弗素化合物ガスの分解処理用触媒が提供される。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】 種々のフロンの分解特性を示す特性図。

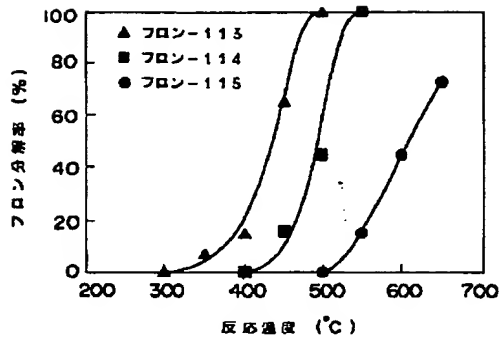
【図2】 γ -アルミナに各種金属酸化物及び貴金属を担持させた触媒のフロン-115に対する分解活性を示す特性図。

【図3】 ZrO_2 の含有率を変えた場合の $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ 系触媒のフロン-115分解率を示す特性図。

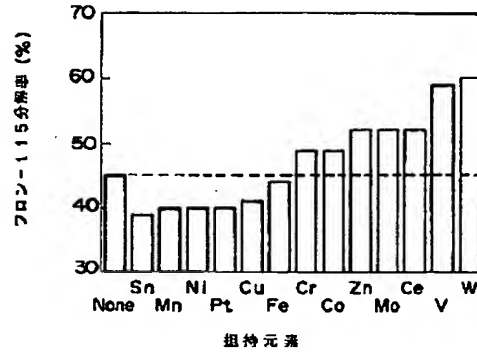
【図4】 触媒のフロン-115分解率の経時変化を示す特性図。

40 【図5】 $WO_3 / Al_2O_3 - ZrO_2$ の寿命試験の結果を示す特性図。

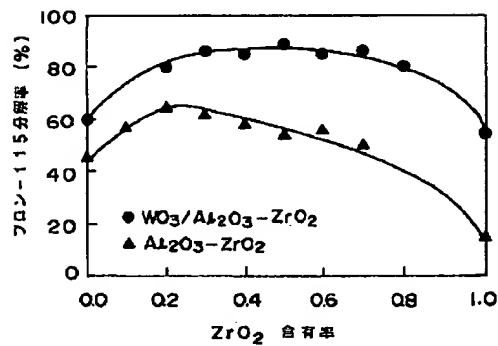
【図1】



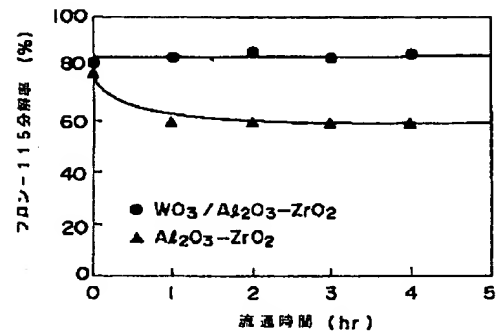
【図2】



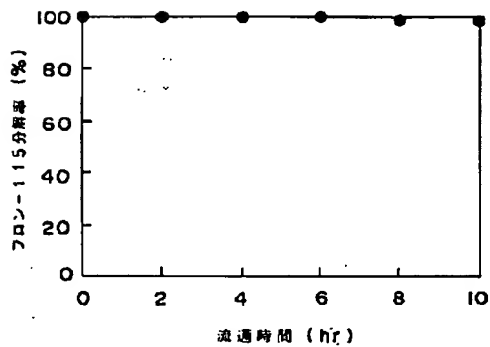
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B 0 1 J 23/06

23/10

23/22

23/74

23/75

識別記号

Z A B

庁内整理番号

A 8017-4G

Z A B

A 8017-4G

Z A B

A 8017-4G

Z A B

8017-4G

F I

技術表示箇所

(6)

特開平7-80303

C07B 35/06

7419-4H